编号：164269

H_2O 对沸石咪唑酯骨架材料 CO_2 捕获性能的影响研究

胡建波 刘晶 顾晨凯

（华中科技大学煤燃烧国家重点实验室，湖北 武汉 430074）

摘 要：沸石咪唑酯骨架(ZIFs)材料是一种新型的温室气体 CO_2 吸附材料。本文采用巨正则蒙特卡洛(GCMC)模拟的方法研究了 H_2O 对 ZIF-8 及 ZIF-90 的 CO_2 吸附性能和 CO_2/N_2 分离性能的影响。研究结果表明，ZIF-90 的 CO_2 吸附及 CO_2/N_2 分离性能要强于 ZIF-8。在 ZIF-8 中，H_2O 的存在对该材料的 CO_2 吸附性能和 CO_2/N_2 选择性分离性能几乎没有影响。H_2O 对 CO_2 在 ZIF-90 中的吸附具有协同吸附作用，H_2O 的存在对材料吸附 CO_2 及分离 CO_2/N_2 具有明显的促进作用。

关键词 ： 二氧化碳；水；沸石咪唑酯骨架材料；巨正则蒙特卡洛模拟

中图分类号：TQ028.14　　**文献标识码：**A

The Effect of H_2O on CO_2 Capture in Zelolitic Imidazolate Frameworks

Hu Jian-Bo　Liu Jing　Gu Chen-Kai

(State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Zelolitic imidazolate frameworks (ZIFs) are a new porous materials for CO_2 capture. In this work, we study the effect of H_2O on CO_2 adsorption and CO_2/N_2 separation in ZIF-8 and ZIF-90 using Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulations. The results shows that the CO_2 uptake amount and CO_2/N_2 selectivity in ZIF-90 are higher thant that in ZIF-8. In ZIF-8, the presence of H_2O have no effect on CO_2 adsorption and CO_2/N_2 separation. In ZIF-90, H_2O has a cooperative effect on the adsorption of CO_2, the CO_2 uptake amount and CO_2/N_2 selectivity increased with the presence of H_2O.

Key words: CO_2; H_2O; Zelolitic imidazolate frameworks; Grand Canonical Monte Carlo simulations

收稿日期：2016-06-15

基金项目：国家自然科学基金资助项目(No. 51676079)；湖北省自然科学基金杰出青年项目(No. 2015CFA046)

第一作者：胡建波（1992-），男，江西省高安人，博士研究生，主要从事金属有机骨架吸附分离 CO_2 研究。通信作者：刘晶，教授，liujing27@mail.hust.edu.cn

0 引言

大气中 CO_2 浓度的增加所导致的全球变暖是人类发展所面临的一项重大挑战。燃煤电厂是我国最大的 CO_2 排放源。使用多孔吸附剂从电厂烟气中捕获 CO_2，从而抑制大气中的 CO_2 浓度，被认为是最为有效的 CO_2 减排方法之一[1]。近年来，多种多孔材料被应用于燃烧后 CO_2 捕获研究，其中金属有机骨架(MOF，metal-organic framework)材料由于其良好的热稳定性和化学稳定性，超大的比表面积，超高且可调的孔隙率，且可根据实际应用需求加以设计、控制等特点，被认为是极具潜力的 CO_2 捕获材料[2]。

沸石咪唑酯骨架(ZIFs, zeolitic imidazolate frameworks)材料是一系列具有类沸石结构的 MOFs 材料衍生物[3]。该类材料由过渡金属原子(一般为 Zn 或 Co)连接官能化的咪唑(IM)有机链而成，相对于传统的 MOFs 材料，ZIFs 材料具有更为优异的化学稳定性和热稳定性[4]。此外，ZIFs 材料还具有非常优异的 CO_2 捕获和分离性能。Banerjee 等[5]的研究表明在 273 K 及 100 kPa 条件下，1L ZIF-69 可以储存 83 L 的 CO_2，明显高于 BPL 碳等材料。

实际烟气中除了 CO_2 和 N_2 之外，还具有相当数量的水蒸气。研究表明，水蒸气对 MOFs 材料吸附 CO_2 和分离 CO_2/N_2 混合气体具有一定影响。Kizzie 等[6]发现少量的水会促进 CO_2 在 HKUST-1 中

的吸附，而 Ni-MOF-74 的 CO_2 吸附量在水存在的情况下有所降低。然而，烟气中的 H_2O 对 ZIFs 材料的 CO_2 捕获性能影响的研究则鲜见报道[7]。在我们前期研究中发现[7]，H_2O 的存在会降低 ZIF-68 的 CO_2 的吸附量，但会提高材料的 CO_2/N_2 分离系数。要衡量 ZIFs 材料在燃烧后 CO_2 捕获领域的应用潜力，必须考察烟气中的 H_2O 对 ZIFs 材料 CO_2 吸附性能和 CO_2/N_2 分离性能的影响。

本文针对两种具有相同拓扑结构但包含有不同有机链的 ZIFs 材料，ZIF-8 和 ZIF-90，采用巨正则蒙特卡洛(GCMC)模拟的方法研究烟气中的 H_2O 对这两种 ZIFs 材料的 CO_2 吸附及 CO_2/N_2 分离性能的影响。对比两种材料在 CO_2/N_2 及 $CO_2/N_2/H_2O$ 两种混合气体中的 CO_2 吸附量及 CO_2/N_2 分离系数，研究 H_2O 对 ZIFs 材料 CO_2 捕获性能的影响，并对其影响机理进行分析。本文的研究结果对设计满足实际工况应用条件的 ZIFs 材料提供了理论依据。

1 计算模型与方法

1.1 ZIFs 模型

ZIF-8 及 ZIF-90 模型中各原子的位置采用 XRD 测定的实验数据[8, 9]确定并构建模型，模型如图 1 所示。ZIF-8 及 ZIF-90 具有相同的 SOD 拓扑结构，由金属原子 Zn 与不同的有机链链接而成。ZIF-8 包含有甲基咪唑有机链，而 ZIF-90 则由醛基咪唑构成。两种材料的结构性质如表 1 所示。其中，可接触比表面积和总自由体积通过 Materials Studio[10]计算得到。一个直径等于 N_2 动力学直径(0.28 nm)的探针分子用于计算材料的可接触比表面积 (S_{acc})。材料的总自由体积为未被骨架原子占据的体积，因此直径为 0 nm 的探针分子用于计算材料的总自由体积 (V_{free})[11]。

1.2 力场与原子电荷

选用 Lennard-Jones 12-6 势能模型和 coulombic 势能模型描述，静电作用采用 Ewald 求和方法描述气体-气体及气体-吸附剂之间的相互作用力：

$$u_{ij}(r) = \sum_{\substack{\alpha\in i\\ \beta\in j}}\left\{4\varepsilon_{\alpha\beta}\left[\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{\gamma_{\alpha\beta}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{\gamma_{\alpha\beta}}\right)^{6}\right] + \frac{q_\alpha q_\beta}{4\pi\varepsilon_0\gamma_{\alpha\beta}}\right\} \quad (1)$$

式中: $\varepsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12}\ C^2N^{-1}m^{-2}$，为真空电容率；$\sigma_{\alpha\beta}$，$\varepsilon_{\alpha\beta}$ 分别为碰撞直径和阱深。CO_2 和 N_2 分子力场参数取自 TraPPE 模型[12]。在该模型中，CO_2 为刚性线型模型，其中 C-O 键长为 0.116 nm。为了描述 CO_2 分子的四极矩，C 原子电荷为 0.35e，O 原子电荷为-0.7e。N_2 分子为三点刚性模型，其中 N-N 键长为 0.11 nm。N 原子电荷为-0.482e，为平衡分子电荷，在两个 N 原子中性放置一个带有+0.964e 的虚拟原子。H_2O 则取自 TIP4P 模型[13]，该模型包括有三个电荷原子和一个 LJ 中心原子。气体分子力场参数如表 2 所示。

表 1 ZIF-8 及 ZF-90 材料的结构特性

Table 1 Structural properties of ZIF-8 and ZIF-90

ZIFs	晶格参数/nm	ρ/g·cm^{-3}	S_{acc} / m^2·g	V_{free} / cm^3·g
ZIF-8	1.699	0.924	2482	0.56
ZIF-90	1.729	0.988	2267	0.52

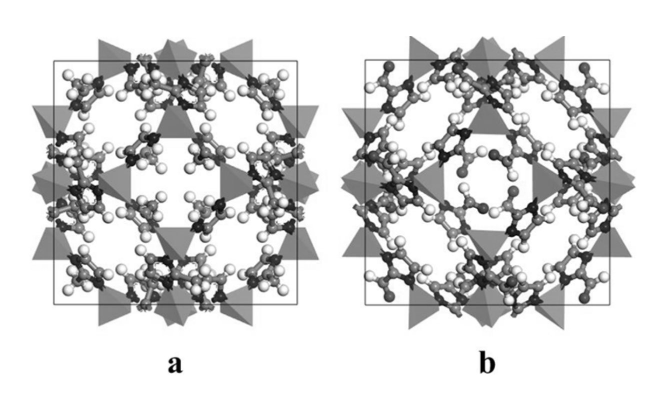


图 1 材料结构模型 (a) ZIF-8 (b) ZIF-90

Fig. 1 Atomic structures of (a) ZIF-8 and (b) ZIF-90.

ZIF-8 及 ZIF-90 力场参数取自 UFF 力场[14]，该力场参数能准确描述气体分子与 ZIFs 材料骨架原子之间的相互作用力。为了更好的描述气体分子在 ZIF-8 及 ZIF-90 中的吸附行为，LJ 参数取自优化后的 UFF 力场[15]。骨架原子力场参数如表 3 所示。ZIFs 材料骨架原子电荷取自通过 DFT 计算拟合得到的 ESP 电荷[15]。原子电荷如图 2 所示。

表 2 气体分子 L-J 势能参数及原子电荷

Table 2 LJ Parameters and Charges for Guest Gas Molecules

		LJ 参数		
	气体分子	σ	ε/kb	电荷
CO_2	CO_2_C	2.8	27	0.70
	CO_2_O	3.05	79	-0.35
N_2	N_2_N	3.3	36	-0.5075
	N_2_com	0	0	1.015
H_2O	H_2O_H	0	0	0.52

H_2O_O	3.1536	78.03	0
H_2O_com	0	0	-1.04

表 3 ZIFs 材料中骨架原子 L-J 势能参数

Talbe 3 LJ Parameters for ZIF atoms

原子类型	σ	ε/kb
Zn	2.338	43.084
O	3.118	20.847
C	3.259	36.483
N	3.997	23.974
H	2.440	15.288

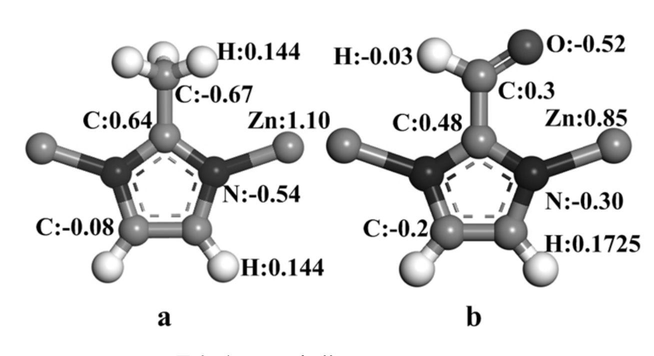


图 2 骨架各原子电荷(a) ZIF-8 (b) ZIF-90

Fig. 2 Partial Atomic Charges of (a) ZIF-8 and (b) ZIF-90

1.3 巨正则蒙特卡罗模拟细节

使用巨正则蒙特卡罗(GCMC)模拟方法计算 ZIF-8 和 ZIF-90 材料在 298 K 温度条件下的单一组分气体吸附量以及 $CO_2/N_2/H_2O$ 三元混合气体中各组分气体吸附量及 CO_2/N_2 分离系数。骨架中各原子为刚性，且固定在各自位置。考虑到周围环境对材料吸附 CO_2 的影响，在计算中使用三维周期性边界条件。为保证计算精度，模拟盒子选取为$2\times2\times2$个单元晶胞，截断半径为 1.28 nm，模拟步数为2×10^7，其中，前1×10^7用于平衡体系，后1×10^7用于热力学统计研究。模拟计算结果为绝对吸附量，而实验测量结果为相对吸附量，两者之间的转换公式为：$n_{ex}=n_{abs}-V_g\rho_g$ (2)

式中，n_{ex} 表示相对吸附量，n_{abs} 表示绝对吸附量，V_g 表示吸附剂孔体积，ρ_g 为吸附质气体密度。ρ_g 可通过 Peng-Robinson 方程计算得到。气体分离系数计算公式为：

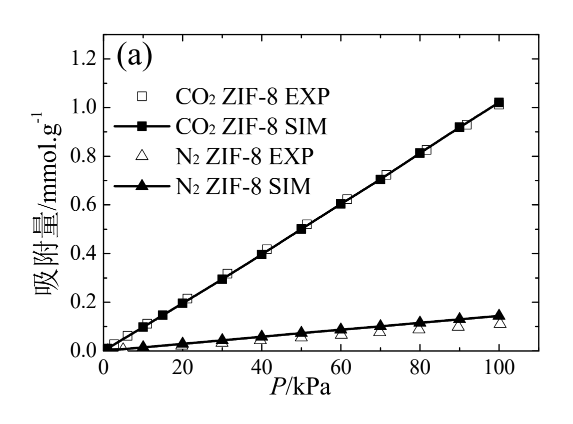
$S=(x_1/x_2)(y_2/y_1)$ (3)

其中 x 和 y 分别是相应组分气体在吸附相以及气相中的摩尔分数。

2 结果与讨论

2.1 力场参数的验证

在对模型进行分子模拟研究时，选择合适的力场参数对于模拟结果的可靠性有决定性作用。本文将 GCMC 模拟所得到的 ZIF-8 与 ZIF-90 的 CO_2 及 N_2 吸附等温线与实验所得到的吸附等温线相对比，结果如图 3 所示。结果表明模拟结果与实验结果很吻合。因此本文所选取的力场参数和电荷可靠。



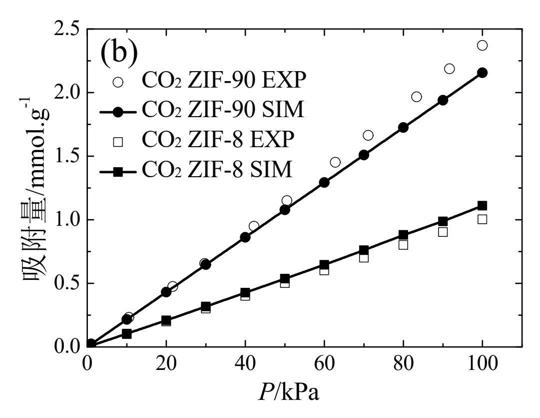


图 3 模拟与实验吸附等温线对比: (a) 298K, (b) 295K

Fig. 3 Comparison of simulated and experiment adsorption isotherms: (a) 298K, (b) 295K

2.2 单一气体吸附

图 4 给出了在 298 K 时 CO_2，N_2 及 H_2O 在 ZIF-8 及 ZIF-90 上的吸附等温线。其中 CO_2 压力范围为：0 kPa-100 kPa，N_2 压力范围为：0 kPa-100 kPa，H_2O 的压力范围为 0 kPa-10 kPa。由图 4 中可以看出，CO_2 在 ZIF-8 及 ZIF-90 中的吸附量明显高于 N_2，这表明 ZIF-8 及 ZIF-90 是一种很好的 CO_2/N_2 分离材料。H_2O 在 ZIF-8 中的吸附量很低，这是因为-CH_3 官能团是憎水基团，会阻碍 H_2O 在 ZIF-8 中的吸附。由于 ZIF-90 中的-CHO 具有亲水

性，H_2O 在 ZIF-90 中的吸附量远高于 CO_2 在 ZIF-90 中的吸附量。

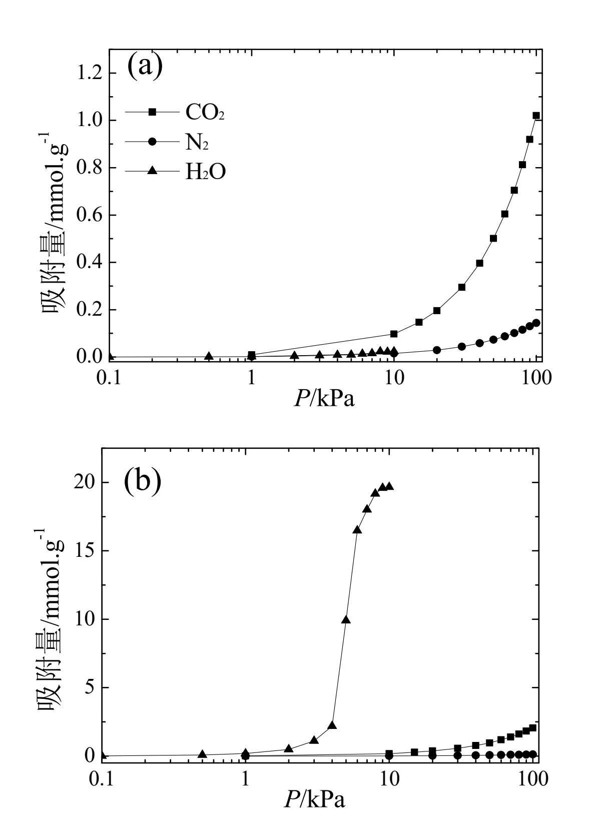


图 4 CO_2，N_2 及 H_2O 在(a) ZIF-8 及(b) ZIF-90 中的吸附等温线

Fig. 4 Simulated CO_2，N_2，and H_2O adsorption isotherms in (a) ZIF-8 and (b) ZIF-90

2.3 混合气体吸附

为了研究烟气中的 H_2O 对 ZIF-8 及 ZIF-90 的 CO_2 吸附性能和 CO_2/N_2 分离性能的影响，本文考虑了两种不同的气体混合物: 1) CO_2/N_2，2) $CO_2/N_2/H_2O$，为模拟实际烟气，CO_2 分压为 15 kPa，H_2O 为 5 kPa，模拟烟气总压为 100 kPa。采用 N_2 平衡混合气体总压。

图 5 给出了 ZIF-8 和 ZIF-90 在两种混合气体中的 CO_2 吸附量及 CO_2/N_2 分离系数。从图 5 中可以看出，在 CO_2/N_2 混合气体中，ZIF-90 的 CO_2 吸附量及 CO_2 选择性要高于 ZIF-8 的 CO_2 选择性。这是因为 ZIF-90 中有机链上的官能团-CHO 是极性官能团，而在 ZIF-8 中的-CH_3 官能团则是非极性官能团。极性官能团相比非极性官能团更能增强 CO_2 在骨架上的吸附作用能[16]。因此当采用极性官能团取代时，CO_2 与骨架原子之间会具有更高的亲和力，从而会增大材料的 CO_2 吸附量及 CO_2/N_2 分离系数。此外，我们还可以发现 H_2O 的存在对 ZIF-8 吸附 CO_2 及分离 CO_2/N_2 没有影响。这是因为 H_2O 在 ZIF-8 中的吸附量极低，远低于 CO_2 在材料内的吸附。另一方面，尽管 H_2O 在 ZIF-90 中的吸附量相当可观，但 H_2O 的存在却对材料吸附 CO_2 及分离 CO_2/N_2 有一定的促进作用。从表 5 中可以看出，H_2O 的存在会提高 CO_2 在 ZIF-90 中的吸附热，因此，H_2O 对 CO_2 在 ZIF-90 中的吸附具有一定的协同吸附效应，从而提高材料的 CO_2 吸附量。而 H_2O 与 N_2 之间则缺乏这一作用，因此因此 H_2O 的存在增强了 CO_2/N_2 选择性系数。

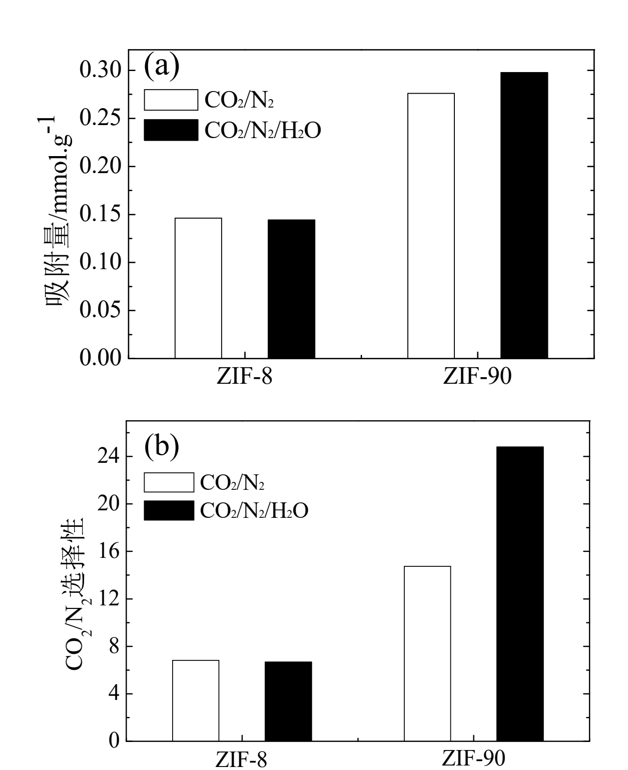


图 5 ZIF-8 和 ZIF-90 在两种混合气体中的(a)CO_2 吸附量和(b)CO_2/N_2 分离系数

Fig. 5 (a) CO_2 uptake amount and (b) CO_2/N_2 selectivity from two mixture in ZIF-8 and ZIF-90

表 5 ZIF-8 和 ZIF-90 在两种混合气体中的 CO_2 吸附热

Table 5 CO_2 adsorption heat from two mixtures in ZIF-8 and ZIF-90

ZIFs	CO_2/N_2	$CO_2/N_2/H_2O$
ZIF-8	16.65	16.63
ZIF-90	20.53	24.56

3 结论

本文使用巨正则蒙特卡罗模拟(GCMC)方法计算了 H_2O 的存在对 ZIF-8 与 ZIF-90 的 CO_2 吸附性能和 CO_2/N_2 分离性能的影响。研究结果表明，ZIF-90 的 CO_2 吸附及 CO_2/N_2 分离性能要强于 ZIF-8。在 ZIF-8 中，H_2O 的吸附量远低于 CO_2 的吸附量，而在 ZIF-90 中，H_2O 的吸附量高于 CO_2 的吸附量。H_2O 的存在对 ZIF-8 的 CO_2 吸附性能和 CO_2/N_2 分离性能没有影响，而在 ZIF-90 中，H_2O 与 CO_2 之间存在协同吸附作用。H_2O 的存在对 ZIF-90 的 CO_2 吸附性能和 CO_2/N_2 分离性能有明显的促进作用。

参考文献

[1] Figueroa J D, Fout T, Plasynski S, et al. Advances in CO_2 Capture Technology—the U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2008, 2(1): 9--20

[2] Sumida K, Rogow D L, Mason J A, et al. Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(2): 724--781

[3] Banerjee R, Phan A, WANG Bo, et al. High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO_2 Capture[J]. Science, 2008, 319(5865): 939--943

[4] Park K S, NI Zheng, Côté A P, et al. Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2006, 103(27): 10186--10191

[5] Banerjee R, Furukawa H, Britt D, et al. Control of Pore Size and Functionality in Isoreticular Zeolitic Imidazolate Frameworks and Their Carbon Dioxide Selective Capture Properties[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(11): 3875--3877

[6] Kizzie A C, Wong-Foy A G, Matzger A J. Effect of Humidity on the Performance of Microporous Coordination Polymers as Adsorbents for CO_2 Capture[J]. Langmuir, 2011, 27(10): 6368--6373

[7] LIU Yang, LIU Jing, LIN Y S, et al. Effects of Water Vapor and Trace Gas Impurities in Flue Gas on CO_2/N_2 Separation Using ZIF-68[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(13): 6744--6751

[8] HUANG Xiaochun, LIN Yanyong, ZHANG Jiepeng, et al. Ligand-Directed Strategy for Zeolite-Type Metal–Organic Frameworks: Zinc(II) Imidazolates with Unusual Zeolitic Topologies[J]. Angewandte Chemie, 2006, 118(10): 1587--1589

[9] Morris W, Doonan C J, Furukawa H, et al. Crystals as molecules: Postsynthesis Covalent Functionalization of Zeolitic Imidazolate Frameworks[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(38): 12626--12627

[10] Dassault Systèmes BIOVIA. Materials Studio Modeling Environment, release 2017; Dassault Systèmes BIOVIA.: San Diego, CA, 2016.

[11] HU Jianbo, LIU Jing, LIU Yang, et al. Improving Carbon Dioxide Storage Capacity of Metal Organic Frameworks by Li Alkoxide Functionalization: A Molecular Simulation Study[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(19): 10311--10319

[12] Potoff J J, Siepmann J I. Vapor–Liquid Equilibria of Mixtures Containing Alkanes, Carbon Dioxide, and Nitrogen[J]. AIChE journal, 2001, 47(7): 1676--1682

[13] Jorgensen W L, Chandrasekhar J, Madura J D, et al. Comparison of Simple Potential Functions For Simulating Liquid Water[J]. The Journal of Chemical Physics, 1983, 79(2): 926

[14] Rapp A K, Casewit C J, Colwell K, et al. UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations[J]. Journal of the American Chemical Society, 1992, 114(25): 10024--10035

[15] Amrouche H, Aguado S, Pérez-Pellitero J, et al. Experimental and Computational Study of Functionality Impact on Sodalite–Zeolitic Imidazolate Frameworks for CO_2 Separation[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(33): 16425--16432

[16] LIU Yang, LIU Jing, CHANG Ming, et al. Effect of Functionalized Linker on CO_2 Binding in Zeolitic Imidazolate Frameworks: Density Functional Theory Study[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(32): 16985--16991